

Идентификация примесей в высокочистой сере с использованием метода хромато-масс-спектрометрии

***А.Ю. Созин, М.Ф. Чурбанов, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина,
И.В. Скрипачев, Г.Е. Снопатин**

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, Российская Федерация, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

**Адрес для переписки: Созин Андрей Юрьевич, E-mail: sozin@ihps.nnov.ru*

Поступила в редакцию 5 июля 2017 г., после доработки – 4 августа 2017 г.

Впервые с использованием метода хромато-масс-спектрометрии исследован молекулярный примесный состав высокочистой серы. Для пробоподготовки образцов использовали извлечение примесей из серы при ее вакуумной перегонке. Масса пробы серы, из которой проводили извлечение, составляла до 1 кг. Примеси конденсировали в стеклянных ампулах, из которых затем осуществляли их напуск в систему дозирования хромато-масс-спектрометра. Для их разделения использовали капиллярные адсорбционные колонки GS-GasPro с модифицированным силикагелем в качестве сорбента и с политриметилсилилпропином (ПТМСП). Совместное применение этих колонок позволяет определять в сере широкий круг примесных веществ. Идентификацию примесей проводили сравнением их экспериментальных масс-спектров с данными базы NIST. В случае наложения хроматографических пиков примесей их идентификацию проводили по характеристическим ионам и с использованием вычитания пиков ионов, принадлежащих соседнему компоненту. Установлено, что при использовании колонки с политриметилсилилпропином кислород- и азотсодержащие органические вещества элюируются в виде ассиметричных пиков с крутым фронтом и размытым тылом. В высокочистой сере идентифицированы примеси постоянных газов, диоксида углерода, сероводорода, диоксида серы, сероокиси углерода, предельных и непредельных углеводородов C_2-C_8 , ароматических углеводородов, кислород-, азот-, серосодержащих веществ. Общее их число составило 51.

Ключевые слова: высокочистая сера, примеси, идентификация, хромато-масс-спектрометрия, капиллярная колонка.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 3, pp. 225-229

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.3.005

Identification of impurities in high-purity sulfur using gas chromatography-mass spectrometry method

***A.Iu. Sozin, M.F. Churbanov, O.Iu. Chernova, T.G. Sorochkina,
I.V. Skripachev, G.E. Snopatin**

*G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Science,
Tropinina Str., 49, Nizhny Novgood, 603950, Russian Federation*

Corresponding author: Andrei Yu. Sozin, E-mail: Sozin@ihps.nnov.ru

Submitted 05 July 2017, received in revised form 04 August 2017

For the first time the molecular impurity composition of high-purity sulfur was investigated using gas chromatography-mass spectrometry method. The sample preparation consisted of extracting the impurities from the sulfur samples during their vacuum distillation. The sample mass of sulfur, which was used for the extraction, was up to 1 kg. Impurities were condensed in glass ampoules which then carried them to the inlet in the dosing system of gas chromatography-mass spectrometer. For their separation, GS-GasPro capillary adsorption columns with a modified silica gel sorbent and with polytrimethylsilylpropyne were used. The joint application of these columns made it possible to determine a wide range of impurity substances in sulfur. Identification of impurities was carried out by comparing their experimental mass spectra with the

data from the NIST database. In the case of overlapping chromatographic peaks of impurities their identification was carried out according to the characteristic ions and subtracting the peaks of ions that belong to the adjacent component. It was found that, when using the column with polytrimethylsilylpropyne, oxygen and nitrogen containing organic substances elute in asymmetric peaks with a steep front and a diffused rear. In high purity sulfur the impurities of permanent gases, carbon dioxide, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, carbonyl sulphide, saturated and unsaturated hydrocarbons C_2-C_8 , aromatic hydrocarbons, oxygen-, nitrogen-, sulfur-containing hydrocarbons were identified. The total number of identified impurities equaled to 51.

Keywords: high-purity sulfur, impurities, identification, gas chromatography-mass spectrometry, capillary column.

Введение

Высокочистая сера широко применяется в полупроводниковой технике. Из сульфидов металлов изготавливают детекторы излучений оптического и рентгеновского диапазонов. Сульфид цинка является одним из основных материалов для изготовления окон CO_2 -лазеров. Высокочистую серу также широко применяют для получения халькогенидных стекол, имеющих высокую прозрачность в среднем ИК-диапазоне. На свойства серосодержащих функциональных материалов существенно влияют присутствующие в ней примеси углерод-, водород-, кислородсодержащих веществ [1]. Например, эти примеси ответственны за появление интенсивных полос поглощения в интервале 2-12 мкм в спектре пропускания халькогенидных стекол [1]. Примесный состав серы зависит от ее происхождения и характеризуется многообразием молекулярных форм примесей [1-3]. Для разработки и совершенствования технологий глубокой очистки серы важной является информация о ее примесном составе. Работ, посвященных исследованию молекулярного примесного состава серы в литературе найдено немного. Так, в [4, 5] с применением метода газовой хроматографии в сере идентифицированы примеси CO_2 , CS_2 , COS, алифатических и ароматических углеводородов C_1-C_4 , бензола, толуола. Примеси извлекали из расплава серы вакуумной экстракцией [6]. Хроматографическое разделение веществ осуществляли с использованием насадочных колонок с различными сорбентами. В качестве детекторов применяли пламенно-ионизационный, пламенно-фотометрический и детектор по теплопроводности. В работе [7] в высокочистой сере идентифицированы бензотиофен, дибензотиофен и 4,6-диметилдибензотиофен. Для их определения проводили растворение серы в водном растворе сульфида натрия с последующей микроэкстракцией примесей. Разделение примесей осуществляли с использованием колонки DB-5ms, а регистрацию с помощью пламенно-фотометрического детектора.

Перспективным методом определения молекулярных примесей в высокочистой сере является хромато-масс-спектрометрия. Его использование в сочетании с высокоэффективными капиллярными колонками может позволить достаточно быстро и надежно разделить и идентифицировать примеси. Сведений об исследовании примесного состава

сера с использованием этого метода в литературе нами не найдено.

Целью работы являлось идентификация примесей в высокочистой сере с использованием метода хромато-масс-спектрометрии.

Экспериментальная часть

В работе исследовали примесный состав серы квалификации ОСЧ-16-5 (ТУ 6-09-2546-77). Она получена из углеводородных газов окислением присутствующего в них сероводорода на бокситных катализаторах [8]. Пробоподготовку осуществляли извлечением примесных веществ из расплава серы при ее вакуумной перегонке. Выделенные примеси конденсировали в ампулу из молибденового стекла, охлаждаемую жидким азотом. Масса серы, из которой извлекали примеси, составляла до 1 кг. Она была выбрана для выделения заведомо больших концентраций примесей и их надежной идентификации. После проведения экстракции в ампулу к концентрату примесей в качестве матричного компонента добавляли высокочистый гелий марки 6.0 (ТУ 0271-001-45905715-02) до давления 1 атм. Анализ полученных образцов выполняли с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором. Пробу из стеклянной ампулы вводили в прибор с помощью вакуумной системы, выполненной из трубок нержавеющей стали марки 12X18H10T внутренним диаметром 4 мм и включающей мембранные краны (ТУ 14-3Р-09-94 ООО «Лазер-Газ»). Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим краном-дозатором Valco EH2C6WEZPH-CER5, функционировавшим в защитной атмосфере гелия марки Б (ТУ 51-940-80). Ее объем составлял 50 мкл при давлении 0.1-1.0 атм. Подробное описание применяемой системы пробоотбора приводится в работе [9].

Для хроматографического разделения примесей использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с модифицированным силикагелем в качестве сорбента (производитель Agilent Technologies, Inc.) и колонку с сорбентом политриметилсилилпропином (ПТМСП) 25 м × 0.26 мм, $df = 0.25$ мкм, полученную в институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук [10]. Разделение примесей вели при следующих условиях: при использовании колонки GS-GasPro температуру программы

ровали от 30 (8 минут) до 100 °С со скоростью 10 °С/мин (5 минут) и далее до 130 °С со скоростью 10 °С/мин. При использовании колонки с ПТМСП начальная температура анализа составляла 30 °С (8 минут), затем её повышали со скоростью 10 °С/мин до 130 °С.

В качестве газа-носителя использовали гелий марки 70 (ТУ 0271-001-45905715-02). Линейная скорость газа-носителя в колонках составляла 30 см/с.

Масс-спектры примесей регистрировали в режиме ионизации электронами (энергия ионизирующих электронов 70 эВ) в диапазоне сканирования масс 12–350 а.е.м. Напряжение на электронном умножителе составляло 1435 В. Температура источника ионов была 150 °С, квадрупольного фильтра масс – 106 °С, интерфейса – 200 °С. Идентификацию примесей проводили путем сравнения экспериментальных масс-спектров, полученных в режиме Scan, с библиотечными из базы данных NIST.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена хроматограмма образца, содержащего сконцентрированные из серы примеси, полученная при использовании колонки GS-GasPro. В табл. 1 приведены идентифицированные примеси и соответствующие им времена удерживания. Как видно, с использованием этой колонки возможно определять постоянные газы, диоксид углерода, углеводороды C_1 – C_4 , сероводород, диоксид серы, сероокись углерода, сероуглерод. При их идентификации с помощью базы NIST коэффициенты подобия экспериментальных и библиотечных масс-спектров составляли 0.80–0.99.

Из приведенных данных следует, что примеси аргона, азота и кислорода между собой не делятся. Их идентификацию проводили с использованием характеристических ионов в их масс-спектрах.

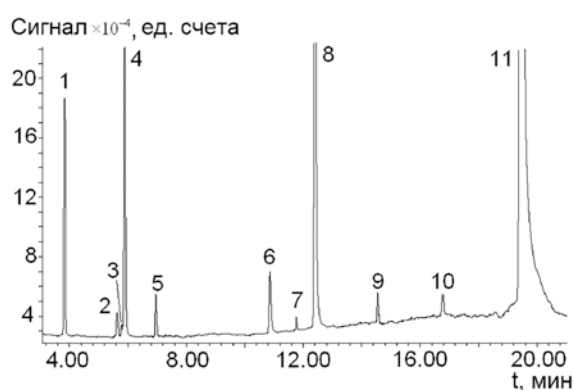


Рис. 1. Хроматограмма концентрата примесей, полученная с использованием колонки GS-GasPro. 1 – N_2 , Ar, O_2 , 2 – C_2H_6 , 3 – N_2O , 4 – CO_2 , 5 – C_2H_4 , 6 – C_2H_2 , COS, 7 – C_3H_8 , 8 – H_2S , 9 – C_3H_6 , 10 – *изо*- C_4H_{10} , 11 – CS_2 , SO_2

Fig. 1. Chromatogram of the impurity concentrate obtained using the GS-GasPro column. 1 – N_2 , Ar, O_2 , 2 – C_2H_6 , 3 – N_2O , 4 – CO_2 , 5 – C_2H_4 , 6 – C_2H_2 , COS, 7 – C_3H_8 , 8 – H_2S , 9 – C_3H_6 , 10 – *i*- C_4H_{10} , 11 – CS_2 , SO_2

Таблица 1

Примеси, идентифицированные при использовании колонки GS-GasPro 60 м × 0.32 мм и их времена удерживания

Table 1

Impurities identified using a GS-GasPro column of 60 m × 0.32 mm and their retention times

Примесь	Время удерживания, мин	Примесь	Время удерживания, мин
N_2	3.85	COS	10.85
Ar	3.85	C_3H_8	11.78
O_2	3.85	H_2S	12.39
C_2H_6	5.65	C_3H_6	15.61
N_2O	5.78	<i>изо</i> - C_4H_{10}	16.79
CO_2	5.88	<i>n</i> - C_4H_{10}	17.66
C_2H_4	7.02	CS_2	19.43
C_2H_2	10.83	SO_2	19.48

Примеси ацетилена и сероокиси углерода, сероуглерода и диоксида серы имеют близкие времена удерживания. Получение индивидуальных масс-спектров этих примесей и отнесение их к конкретным веществам проводили с использованием вычитания пиков ионов, принадлежащих соседнему мешающему компоненту.

При использовании колонки GS-GasPro времена удерживания менее летучих веществ были достаточно велики. Для их разделения использовали колонку с ПТМСП. На рис. 2 приведена хроматограмма концентрата примесей, полученная с ее использованием. В табл. 2 приведены идентифицированные примеси и их времена удерживания. При их идентификации коэффициенты подобия экспериментальных масс-спектров и библиотечных составляли 0.83–0.98. Из полученных данных видно, что примеси постоянных газов, диоксида углерода и закись азота между собой не делятся, а ацетилен и этилен, этан и сероводород имеют близкие времена удерживания. Индивидуальное определение этих веществ проводили по их характеристическим ионам. При частичном наложении хроматографических пиков примесей их индивидуальные масс-спектры, как и в случае анализа с использованием колонки GS-GasPro, получали вычитанием пиков ионов, принадлежащих соседнему компоненту.

При использовании данной колонки отмечено, что все кислород- и азотсодержащие примеси органических веществ имеют асимметричные хроматографические пики с отвесным фронтом и размытым тылом. Это можно видеть из хроматограммы на примере пиков 7 (C_3H_8O – пропаналь), 11 ($C_3H_8O_2$ – метилацетат) и 17 (C_4H_8O – 2-бутанон). Описание такого влияния сорбента ПТМСП на элюирование кислород- и азотсодержащих примесей в литературе не найдено. Такой вид хроматографических

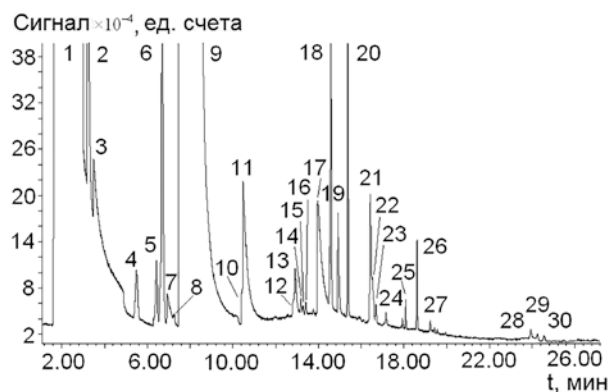


Рис. 2. Хроматограмма концентрата примесей, полученная с использованием колонки с ПТМСП. 1 – N_2 , O_2 , CO_2 , SO_2 , COS, 2 – $C_2H_4O_2$ метилформиат, 3 – C_2H_3N ацетонитрил, 4 – C_4H_8 1-пропен-2-метил, 5 – C_4H_8 1-бутен, 6 – C_4H_4O фуран, 7 – C_3H_6O пропаналь, 8 – $n-C_4H_{10}$, 9 – CS_2 , 10 – C_3H_5N пропаннитрил, 11 – $C_3H_6O_2$ метилацетат, 12 – C_5H_{10} 1-пентен, 13 – C_4H_8O пропаналь-2-метил, 14 – C_5H_{10} 1-бутен-2-метил, 15 – C_5H_{10} 2-пентен, 16 – C_5H_{10} 2-бутен-2-метил, 17 – C_4H_8O 2-бутанон, 18 – C_4H_4S тиюфен, 19 – $C_4H_8O_2$ метилпропионат, 20 – C_6H_6 , 21 – $C_5H_{10}O_3$ -метил-бутаналь, 22 – $C_5H_{10}O$ 2-метил-бутаналь, 23 – C_6H_{12} циклогексен, 24 – $C_5H_{10}O_2$ метил-2-метилпропионат, 25 – C_5H_6S 3-метилтиофен, 26 – C_7H_8 толуол, 27 – C_7H_{14} 1-гептен, 28 – C_8H_{16} 4-октен, 29 – C_8H_{16} 2-октен, 30 – C_8H_{16} 3-октен

Fig. 2. Chromatogram of the impurity concentrate obtained using a column with polytrimethylsilylpropyne sorbent. 1 – N_2 , O_2 , CO_2 , SO_2 , COS, 2 – $C_2H_4O_2$ methylformiate, 3 – C_2H_3N acetonitrile, 4 – C_4H_8 1-propene-2-methyl, 5 – C_4H_8 1-butene, 6 – C_4H_4O furan, 7 – C_3H_6O propanal, 8 – $n-C_4H_{10}$, 9 – CS_2 , 10 – C_3H_5N propanenitrile, 11 – $C_3H_6O_2$ methyl acetate, 12 – C_5H_{10} 1-penten, 13 – C_4H_8O propanal-2-methyl, 14 – C_5H_{10} 1-butene-2-methyl, 15 – C_5H_{10} 2-penten, 16 – C_5H_{10} 2-butene-2-methyl, 17 – C_4H_8O 2-butanone, 18 – C_4H_4S thiophene, 19 – $C_4H_8O_2$ methylpropionate, 20 – C_6H_6 , 21 – $C_5H_{10}O_3$ 3-methyl-butanal, 22 – $C_5H_{10}O$ 2-methyl-butanal, 23 – C_6H_{12} cyclohexene, 24 – $C_5H_{10}O_2$ methyl-2-methylpropionate, 25 – C_5H_6S 3-methylthiophene, 26 – C_7H_8 toluene, 27 – C_7H_{14} 1-heptene, 28 – C_8H_{16} 4-octene, 29 – C_8H_{16} 2-octene, 30 – C_8H_{16} 3-octene

пиков этих веществ характерен для газоадсорбционной хроматографии и связан с размытием хроматографических зон примесей полярных соединений, описываемым выпуклой изотермой распределения [11].

Из полученных данных видно, что в исследованной сере присутствуют примеси постоянных газов, серосодержащих веществ, предельных и непредельных углеводородов C_2 – C_8 , ароматических углеводородов, азот- и кислородсодержащих углеводородов. Такой широкий набор примесей обусловлен происхождением серы. Установленные примеси могут быть как компонентами природного газа, так и образовываться при взаимодействии угле-

Таблица 2

Примеси, идентифицированные при использовании колонки с ПТМСП 25 м × 0.26 мм, $df = 0.25$ мкм и их времена удерживания

Table 2

Impurities identified using a column with polytrimethylsilylpropyne of 25 m × 0.26 mm, $df = 0.25$ μ m and their retention times

Примесь	Время удерживания, мин	Примесь	Время удерживания, мин
N_2 , Ar, O_2	1.68	C_5H_{10} 1-пентен	12.82
CO_2 , N_2O	1.70	C_4H_8O пропаналь-2-метил	12.90
C_2H_2	1.72	C_5H_{10} 1-бутен-2-метил	13.17
C_2H_4	1.74	C_5H_{10} 2-пентен	13.27
C_2H_6	1.80	C_5H_{10} 2-бутен-2-метил	13.40
H_2S	1.81	$n-C_5H_{12}$	13.75
SO_2	1.92	C_4H_8O 2-бутанон	13.95
COS	2.02	C_2H_3SN изотиоцианатометан	14.51
C_3H_6	2.30	C_4H_4S тиюфен	14.58
C_2H_6O ацетальдегид	2.54	$C_4H_8O_2$ метилпропионат	14.90
C_3H_8	2.56	C_6H_6	15.37
C_2H_6O диметилвый эфир	2.65	$C_5H_{10}O$ 3-метил-бутаналь	16.42
$C_2H_4O_2$ метилформиат	3.18	$C_5H_{10}O$ 2-метил-бутаналь	16.52
C_2H_3N ацетонитрил	3.49	C_6H_{12} циклогексен	16.68
C_4H_8 1-пропен-2-метил	5.50	$n-C_6H_{14}$	17.05
изо- C_4H_{10}	5.91	$C_5H_{10}O_2$ метил-2-метилпропионат	17.15
C_4H_8 1-бутен	6.43	C_5H_6S 2-метилтиофен	17.94
C_4H_8 2-бутен	6.61	C_5H_6S 3-метилтиофен	18.07
C_4H_4O фуран	6.68	C_7H_8 толуол	18.60
C_3H_6O пропаналь	6.91	C_7H_{14} 1-гептен	19.22
$n-C_4H_{10}$	7.25	$n-C_7H_{16}$	19.95
CS_2	7.72	C_8H_{16} 4-октен	23.92
C_3H_5N пропаннитрил	10.43	C_8H_{16} 2-октен	24.24
$C_3H_6O_2$ метилацетат	10.47	C_8H_{16} 3-октен	24.54

водородов с соединениями серы, кислорода, азота при каталитическом окислении сероводорода.

Заключение

Методом хромато-масс-спектрометрии с использованием капиллярных адсорбционных колонок и пробоподготовки с вакуумной экстракцией установлено присутствие в высокочистой сере 51 примесного вещества. Идентифицированы примеси постоянных газов, кислород-, азот-, серосодержащих веществ, предельных, непредельных и ароматических углеводородов C_2-C_8 .

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований Российской академии наук на 2017-2019 годы, № 0095-2016-0012.

Acknowledgements

The work was done according to the Program of Fundamental Scientific Research of Governmental Academy of Sciences for 2017-2019, topic No. 0095-2016-0012.

Литература

1. Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Высокочистые халькогены. Н. Новгород: Издательство Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 1997. 243 с.
2. Егоров А.П., Шершевский А.А., Шманков И.В. Общая химическая технология неорганических веществ. М.: Химия, 1964. 688 с.
3. Менковский М.А., Яворский В.Г. Технология серы. М.: Химия, 1983. 327 с.
4. Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Определение микропримесей в халькогенах // Высокочистые вещества. 1990. № 1. С. 32-41.
5. Крылов В.А. Определение углерода, кислорода, водорода и азота в халькогенах и мышьяке высокой чистоты // Высокочистые вещества. 1994. № 5. С. 116-120.
6. Ежелева А.Е., Малыгина Л.С., Чурбанов М.Ф. Газохроматографическое определение растворенных газов и других летучих веществ в халькогенах и халькогенидах // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37, № 8. С. 1502-1506.
7. Газохроматографическое определение бензотиофенов в сере высокой чистоты / В.А. Крылов [и др.] // Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 6. С. 552-556.
8. Грунвальд В.Л. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. 272 с.
9. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащенном силане // Масс-спектрометрия. 2007. № 4. С. 125-130.
10. Берёзкин В.Г., Королёв А.А., Хотимский В.С. Политриметилсилилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии // Доклады Академии наук. 2000. Т. 370, №2. С. 200-204.
11. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит, 2009. 528 с.
1. Deviatykh G.G., Churbanov M.F. *Vysokochistye khal'kogeny* [High-purity chalcogens]. N. Novgorod, Izdatel'stvo Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo Publ., 1997. 243 p. (in Russian).
2. Egorov A.P., Shershevskii A.A., Shmankov I.V. *Obshchaia khimicheskaiia tekhnologiia neorganicheskikh veshchestv* [General chemical technology of inorganic substances]. Moscow, Khimiya Publ., 1964. 688 p. (in Russian).
3. Menkovskii M.A., Iavorskii V.G. *Tekhnologiia sery* [The technology of sulfur]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 327 p. (in Russian).
4. Deviatykh G.G., Churbanov M.F. [Determination of trace impurities in chalcogens]. *Vysokochistye veshchestva* [High-purity substances], 1990, no. 1, pp. 32-41 (in Russian).
5. Krilov V.A. [Determination of carbon, oxygen, hydrogen and nitrogen in the chalcogens and arsenic of high purity]. *Vysokochistye veshchestva* [High-purity substances], 1994, no. 5, pp. 116-120 (in Russian).
6. Ezheleva A.E., Malygina L.S., Churbanov M.F. [Gas chromatographic determination of dissolved gases and other volatile substances in the chalcogens and chalcogenides]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of analytical chemistry], 1982, vol. 37, no. 8, pp. 1502-1506. (in Russian).
7. Krylov V.A., Churbanov M.F., Chernova O.Iu., Sozin A.Iu. Gas chromatographic determination of benzothiophenes in high-purity sulfur. *J. of analytical chemistry*, 2017, vol. 72, no. 6, pp. 639-643. DOI: 10.1134/S1061934817060089
8. Grunval'd V.L. *Tekhnologiia gazovoi sery* [Gas sulfur technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1992. 272 p. (in Russian).
9. Krylov V.A., Chernova O.Iu., Sozin A.Iu. [Chromato-mass-spectrometric identification of impurities in isotope-enriched silane]. *Mass-spektrometriia* [Mass spectrometry], 2007, no. 4, pp. 125-130 (in Russian).
10. Berezkin V.G., Korolev A.A., Khotimskii V.S. [Polytrimethylsilylpropyne as an adsorbent in capillary gas chromatography]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of sciences], 2000, vol. 370, no. 2, pp. 200-204 (in Russian).
11. Iashin Ia.I., Iashin E.Ia., Iashin A.Ia. *Gazovaia khromatografiia* [Gas chromatography]. Moscow, TransLit Publ., 2009. 528 p. (in Russian).